



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2002220647 A**

(43) Date of publication of application: 09.08.02

(51) Int. Cl

C22F 1/00

B81B 3/00

B81C 1/00

B82B 3/00

C22C 45/04

C22F 3/00

G02B 26/08

G11B 5/64

G11B 5/84

H01F 1/047

// G11B 5/127

G11B 5/187

(21) Application number: 2001290107

(22) Date of filing: 21.09.01

(30) Priority: 24.11.00 JP 2000358473

(71) Applicant: **RIKOGAKU SHINKOKAI**

(72) Inventor: HIGO YAKICHI
TAKASHIMA KAZUKI

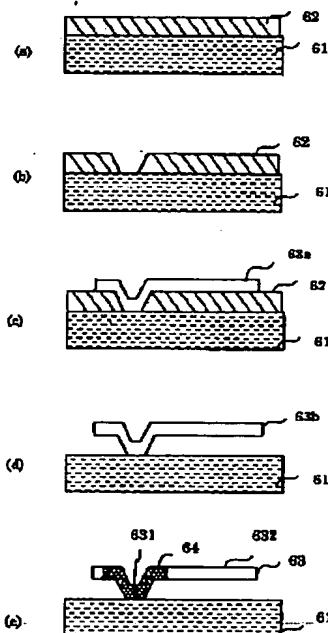
**(54) METHOD FOR MANUFACTURING
NANOCRYSTALLIZED ELEMENT, AND
NANOCRYSTALLIZED ELEMENT**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a fine treatment method suitable for nanocrystallizing a predetermined part of an amorphous raw material, after forming the fine raw material of the amorphous state.

SOLUTION: This method comprises forming the amorphous raw material in a thermodynamically metastable state by coagulating atoms in a condition of thermodynamical nonequilibrium, and precipitating nanocrystals by applying stress to the above amorphous raw material.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO



(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-220647

(P2002-220647A)

(43) 公開日 平成14年8月9日 (2002.8.9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 2 2 F 1/00	6 3 0	C 2 2 F 1/00	B 2 H 0 4 1
	6 6 0		6 3 0 A 5 D 0 0 6
B 8 1 B 3/00		B 8 1 B 3/00	6 6 0 D 5 D 0 9 3
B 8 1 C 1/00		B 8 1 C 1/00	5 D 1 1 1
			5 D 1 1 2
審査請求 未請求 請求項の数10 OL (全 14 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-290107(P2001-290107)

(22) 出願日 平成13年9月21日 (2001.9.21)

(31) 優先権主張番号 特願2000-358473(P2000-358473)

(32) 優先日 平成12年11月24日 (2000.11.24)

(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(71) 出願人 899000013

財団法人 理工学振興会

東京都目黒区大岡山2-12-1

(72) 発明者 肥後 矢吉

神奈川県横浜市緑区長津田町4259 東京工業大学内

(72) 発明者 高島 和希

神奈川県横浜市緑区長津田町4259 東京工業大学内

(74) 代理人 100077849

弁理士 須山 佐一

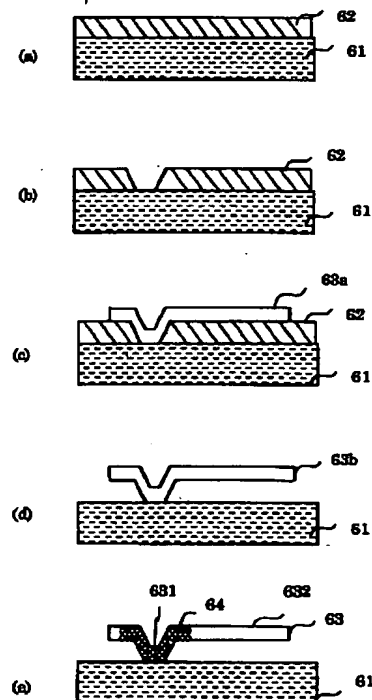
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナノ結晶化素子の製造方法及びナノ結晶化素子

(57) 【要約】

【課題】 アモルファス状態の微細な素材を形成し、このアモルファス素材の所定の箇所をナノ結晶化するのに適した微細な処理方法を提供する。

【解決手段】 原子を熱力学的に非平衡の条件で凝集させ熱力学的に準安定状態のアモルファス素材を形成し、前記アモルファスの素材に応力を加えてナノ結晶を析出させる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 準安定状態のアモルファス素材に応力を加えることによりナノ結晶を析出させる工程を備えたことを特徴とするナノ結晶化素子の製造方法。

【請求項2】 前記ナノ結晶の析出をアモルファス素材の特定の箇所にのみ応力を加えてナノ結晶を析出させ、前記アモルファス素材の残りの部分はアモルファスの状態を保つことを特徴とする前記請求項1記載のナノ結晶化素子の製造方法。

【請求項3】 前記アモルファス素材に加える前記応力を選ぶことにより析出する前記ナノ結晶の結晶方位を特定の方向に揃えることを特徴とする請求項1または2のいずれか1項記載のナノ結晶化素子の製造方法。

【請求項4】 前記アモルファス素材がフィルム状または繊維状であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項記載のナノ結晶化素子の製造方法。

【請求項5】 前記ナノ結晶化素子が光を反射するミラー部と応力によって変形する変形部とを有する光スイッチ素子であり、前記変形部をアモルファス素材のナノ結晶化により強化し、前記ミラー部はナノ結晶化を行わずアモルファス状態を保つことにより鏡面の状態を維持することを特徴とする請求項4記載のナノ結晶化素子の製造方法。

【請求項6】 アモルファス素材をナノ結晶化して機械的に強化した変形部と、アモルファス状態を保った非変形部とを有していることを特徴とするナノ結晶化素子。

【請求項7】 前記アモルファス素材が強磁性を具備したことを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項記載のナノ結晶素子の製造方法。

【請求項8】 前記アモルファス素材が磁性原子を含有する常磁性体であり、析出させる前記ナノ結晶が強磁性を有する結晶であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項記載のナノ結晶素子の製造方法。

【請求項9】 アモルファス素材にイオンビームを打ち込むことにより、ナノ結晶化することを特徴とするナノ結晶化素子の製造方法。

【請求項10】 表面層に磁性原子を有するアモルファス層を備えた基体の表面にイオンビームを打ち込むことにより、前記アモルファス層の少なくとも表面部に微小領域に分けられた強磁性領域を生成することを特徴とする磁気記録媒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明はアモルファス素材にナノ結晶を析出させたナノ結晶化素子の製造方法、及びこのようにして製造されたナノ結晶化素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 アモルファス材料の原子配列には、短距離秩序が見出されるが長距離秩序は見出されない。このためアモルファス材料は、短距離秩序が見出される点で

結晶質の材料と共通点を有しているが、長距離秩序が見出されない点で結晶質の材料とは異なっている。こうしたアモルファス材料はその物理的あるいは化学的性質において結晶質と顕著な相違を示し、アモルファス材料のこうした性質が巧みに利用されて、多くの応用がなされている。

【0003】 近年、アモルファス材料の中で著しい発展を遂げたものとして、アモルファス金属合金（先端材料事典、工業調査会刊(1995)、pp.110-113参照）とアモルファス半導体（アドバンストエレクトロニクスシリーズ1-2、アモルファス半導体、培風館刊(1994)参照）を挙げることができる。

【0004】 アモルファス金属合金は、その構造上の特徴により結晶質材料に比べて幅広く組成を選択することができることや、電気抵抗が高く磁性体として高透磁率が得られるなど、アモルファス材料特有の有利な性質が利用され、磁気ヘッドや磁気コアなどの磁性材料として、あるいは光磁気記録材料として幅広く用いられている（アドバンストエレクトロニクスシリーズ1-6、アドバンスト・マグネティクス、培風館刊(1994) pp.106-148参照）。またアモルファス合金材料は強靱であるなどの優れた機械的性質を利用した応用がなされている。

【0005】 他方、アモルファス半導体の中でもアモルファスシリコンは、太陽電池、液晶ディスプレイ駆動用の薄膜トランジスタなどとして実用化されている有用な材料である。これらのアモルファス半導体は、低い温度で膜形成ができるという点で、結晶質の材料に比べて製造上で有利である。この利点を生かし、より少ない消費エネルギーでより広い面積の、しかも良質な膜形成がなされ、実用に供されている。

【0006】 アモルファス材料はスパッタリングや蒸着などの方法で、気相からの凝縮により、あるいは水溶液からめっきを行うことにより薄膜状に形成する方法で製造することができる。またアモルファス金属合金の場合は、熔融状態から急冷することによっても製造される。

【0007】 ところでアモルファス材料は熱力学的には非平衡の準安定状態にあり、平衡状態にあるものではない。このためアモルファス材料を熱処理することにより、結晶化させることができる。この性質を利用してアモルファス材料を熱処理することによって、ナノメータ（ 10^{-9} m）サイズの微細な結晶をアモルファス材料中に析出させたり、あるいはアモルファス相をナノ結晶相に変換して、アモルファス合金よりもさらに優れた特性やアモルファス合金と異なる新しい特性を持つ材料を追求することが行われている。

【0008】 例えば特開平1-110707号公報には、単ロールに溶湯を当てて急冷する方法で作ったFe系のアモルファス合金のリボンに熱処理し、アモルファス相に α -Feの微細な結晶（ナノ結晶）を生成させることによって磁

気特性を向上させた磁心の発明が開示されている。

【0009】しかしながら、実際の各種デバイス製造工程においては、アモルファス材料の結晶化に熱処理の工程を用いることが許されない場合や望ましくない場合が少なくない。例えばアモルファス材料を用いた素子と、温度上昇の許されない他の素子とを一体で製造するデバイスの製造プロセスにおいて、アモルファス材料を用いた素子の特定の位置にナノ結晶を生成させることが望ましいとしても、デバイス全体を熱処理するプロセスを適用することはできない。

【0010】特に最近では、マイクロバイオメディカルデバイスやマイクロフォトリクスデバイスなどのマイクロマシン (Micro-Sized Machine, Micromachine) やマイクロエレクトロメカニカルシステム (Micro-Electro-Mechanical System) において、非常に微小な可動素子で長期の耐久性が要求されるようになった。この場合にデバイス全体に処理を施すことはできないので、デバイスの可動素子の可動部だけを強化する処理が望まれるようになった。

【0011】レーザビームなどを用いて、所定の箇所を選択的に加熱して熱処理する方法も考えられるが、熱処理による結晶化には所定の時間を要することから、例えば所定の箇所のみの局所的な加熱を行おうとしても、熱処理の間に熱が周囲に拡散してしまうという問題点に遭遇する。

【0012】さらに材料の特性は結晶の方位に依存することから、アモルファス材料にナノ結晶を生成させる場合には、生成させるナノ結晶の方位を制御でき、方位を揃えることができることが好ましい。しかしながら、熱処理を用いるだけでは生成するナノ結晶粒子の方位は制御することができない。

【0013】一方、熱力学的安定度の低いアモルファス薄膜では、応力負荷を与えることにより結晶化が生じることが知られており、こうした結晶化はアモルファス膜の物性や機械的性質を変化させてしまうので、好ましくないものと考えられていた。本発明者とその共同研究者は、アモルファス合金膜に応力を加えて塑性変形を行い、変形後のアモルファス合金膜が実際に結晶化していることを見出し、その機構の解明手段として、せん断変形による結晶の生成についての分子力学的シミュレーションによる研究を行った (Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 39 (2000) pp. L611-L613)。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】 上述したように、アモルファス材料を処理してナノ結晶化する方法として有用であるものの、熱処理を用いる方法は最近におけるマイクロマシンやマイクロエレクトロメカニカルシステムのように、非常に微小且つ微細な素子の製造の場合には、この方法が適用できなくなるという新たな問題点が生じた。

【0015】そこで本発明者はこのような新たな問題点を念頭におき、上述のアモルファス材料が応力によって結晶化する現象について、新たな視点で研究を進めた結果、従来は好ましくない現象とされてきた応力によって結晶化する現象を積極的に利用することを着想するに至った。そしてこの現象を積極的に利用することにより、従来の熱処理を用いたナノ結晶化材料の製造方法では達成することのできなかった所定の箇所を選択的にナノ結晶化することや、生成する隣接ナノ結晶の方位を揃え制御することができることを見出し、さらに研究を推進した結果、本発明を完成させることができた。

【0016】

【課題を解決するための手段】 本発明のナノ結晶材料の製造方法は、準安定状態のアモルファス素材に、前記アモルファスの素材に応力を加えてナノ結晶を析出させる工程を備えたことを特徴とする。

【0017】本発明は、熱力学的に準安定状態のアモルファスの素材に応力を与えることによって、アモルファスを構成する原子に局所的にわずかな移動をさせるだけでアモルファス相にナノ結晶を生成させるものである。このため、本発明においては熱力学的に準安定状態のアモルファス素材について、その安定度の制御されたものを用いることが好ましい。

【0018】本発明によれば、アモルファス素材の特定の箇所にのみ応力を加えることによりナノ結晶を析出させ、アモルファス素材の残りの部分はアモルファスの状態を保つようにすることができる。このようにしてアモルファス素材の結晶化を行うことにより、材料の強度を高めることができる。

【0019】また本発明によれば、アモルファス素材に加える応力を選ぶことにより、析出するナノ結晶の結晶方位を特定の方向に揃えることができる。ここに応力はテンソル量なので、アモルファス素材の各部に加える応力テンソルの主軸とその主値とを選んで、析出する結晶粒子が特定の方位に揃うようにすればよい。

【0020】このような本発明の応力を与えて結晶化する方法は、析出する結晶の方位を揃えることができる点においても、単に加熱昇温して結晶化する方法では得られない利点を有している。

【0021】本発明によれば、マイクロマシンなどの素子において応力の強く加わる部分だけを局所的に結晶化して強度を高め、他の箇所はナノ結晶の生成をさせないで、そのままに保つようにすることができる。

【0022】例えば光を反射するミラー部と応力の加わる変形部とを有するアモルファスシリコンで形成された光スイッチ素子に対して、変形部を結晶化することにより強化する一方で、ミラー部は結晶化を行わずアモルファス状態を保つことにより、平坦な鏡面を維持することができる。

【0023】このように、本発明のナノ結晶素子の製造

方法は、アモルファス素材そのものがフィルム状または繊維状をなす場合に特に好ましく適用でき、その特徴を生かすことができる。

【0024】また本発明のナノ結晶化素子は、アモルファス素材をナノ結晶化して機械的に強化した変形部と、アモルファス状態を保った非変形部とを有していることを特徴とするものである。

【0025】本発明のナノ結晶化素子を用いれば、素子のうち機械的強度の必要な箇所が強化されている一方で、アモルファス状態が好ましい箇所はアモルファス状態がそのまま保たれているので、例えば光スイッチやその他のマイクロエレクトロメカニカルデバイスやマイクロマシンの可動部などの機能素子として好ましく用いることができる。

【0026】本発明において、アモルファス素材は磁性を有するものであってもよい。本発明により、強磁性を有するアモルファス素材に応力を与えてナノ結晶化することができる。こうすることによって磁気特性や機械的特性の向上や特性の変化（軟磁性と硬磁性）が可能となる。また本発明によれば所定の箇所だけのナノ結晶化を行うこともできる。

【0027】また本発明においては、アモルファス素材が常磁性であって、アモルファス素材に応力を加えることによって、アモルファス相中に強磁性のナノ結晶粒子を析出させるものであってもよい。例えば常磁性を有するNi-Pのアモルファス素材に応力を与え、強磁性を有する金属Niのナノ結晶を析出させることができる。

【0028】この方法により、常磁性体に強磁性粒子を析出させた素子を製造することができ、例えば素子の一部のみを強磁性にしたナノ結晶化素子を製造して、磁気的に操作可能なマイクロマシンの素子などに用いることができる。

【0029】また本発明においては、アモルファス素材に応力を加える方法として、イオン打ち込み装置を用い、イオンを加速してアモルファスの表面に打ち込むことによってナノ結晶化するイオン打ち込み法を特に好ましく用いることができる。

【0030】アモルファス素材の表面にイオンが打込まれると、その表面部にナノ結晶の析出を得ることができる。これはイオンが打込まれることによって表面部に応力が発生し、上述の場合と同様にナノ結晶の析出が得られるものと考えられる。

【0031】イオン打ち込み装置を利用すれば、イオン種の選択、打ち込むイオンの運動エネルギー、打ち込み量などの各打ち込み条件を任意に選択できるので、アモルファス素材をナノ結晶化するのに非常に好都合である。この方法を用い、イオンビームを絞ることによって、アモルファス素材の所定の箇所だけに打ち込みを行って、所定の箇所だけを結晶化することや、イオンの打ち込みの深さを調整することによって、所定の表面層だけに応力を加

え、表面層だけをナノ結晶化することができる点でも好都合である。

【0032】イオン打ち込み法によれば、イオン打ち込み装置のイオンビームを絞り、対象とする領域にわたって掃引することにより、掃引した領域をナノ結晶化することができる。しかもビームの入射角と掃引の方向を選ぶことによって、結晶化するナノ結晶粒子の方位を制御することが可能である。

【0033】さらにイオンビームの掃引の間隔を選ぶことにより、結晶化状態やその分布を細かく制御することができる。加えてイオンを打ち込む条件を制御することにより、ナノ結晶のサイズを調整することも可能である。

【0034】イオン打ち込み法には、アモルファス素材に応力を与えてナノ結晶化を可能にするという特徴に加えて、アモルファス素材の化学組成、打ち込むイオン種およびその打ち込み量を選ぶことにより、イオンの打ち込まれた層の化学組成を設定できるという特徴がある。従って本発明により、このようにして形成される化学組成としては、従来の溶融して合金化するなどの方法では得ることのできなかった組成が可能となり、これによって新たな材料設計が可能となった。また厚さ方向の結晶化の度合やイオン打ち込みム利用について、所定の分布を持たせることも可能となった。

【0035】本発明の磁気記録媒体の製造方法は、表面層に磁性原子を有するアモルファス層を備えた基体の表面にイオンビームを打ち込むことにより、前記アモルファス層の少なくとも表面部に微小領域に分けられた強磁性領域を生成することを特徴とする。

【0036】例えばアモルファス素材が磁性原子を含有する常磁性体であり、これにイオン打ち込みを行なうことにより、強磁性を有するナノ結晶粒子を析出させることができる。この場合に、打ち込むイオンとしてCoなどの遷移金属イオンを用い、強磁性を有するナノ結晶粒子の組成を調整することができる。また希土類イオンを打ち込んで磁気特性を調整することもできる。

【0037】

【発明の実施の形態】次に本発明の実施の形態を述べる。

【0038】本発明におけるアモルファス素材は、原子を熱力学的に非平衡の条件で凝集させて熱力学的に準安定のアモルファス状態の得られたものを用いればよい。そのようなアモルファス素材としては、スパッタリング、蒸着、各種CVDなどの気相から薄膜状に原子を凝集させる方法によるもの、あるいは水溶液からめっきを行うことによって薄膜状に原子を凝集させたものを用いることができる。

【0039】なおアモルファス素材が金属合金の場合には、スパッタリング、蒸着、CVD、めっきなどの上記薄膜形成の方法によって製造したものが好ましいが、このほかに溶融状態から急冷してリボン状に形成する方法で

作製したものを用いることも可能である。またアモルファス素材がアモルファスシリコン膜の場合は水素化シリコンガスを用いたプラズマCVDのほか光CVD、熱CVDなどを用いた各種CVDや反応性スパッタリングなどの方法を用いて形成することができる。

【0040】このようにして形成するアモルファス素子の非平衡準安定状態における安定性の程度は、素材の組成、例えば素材がアモルファス金属合金の場合にはNi-P中のP含有量やFeCo-B中のB含有量など、また素材がアモルファスシリコンの場合にはSi-H中のH含有量を選ぶことによって制御することができる。またアモルファスの生成条件を選ぶことによっても制御することができる。本発明のアモルファス素材の応力印加による結晶化の程度は、このようにして制御された非平衡準安定状態のアモルファス素材の安定性を制御することによって調整することができる。

【0041】本発明においてアモルファス素材に加える応力は特に限定されないが、その大きさは素子の使用時に通常加わる応力よりも大きいことが好ましく、また材料の破壊に至る応力よりも小さな応力でなければならない。そして応力の印加に伴う微小な原子移動によってアモルファス中に微細な結晶を生成させる応力であればよい。先に述べたように、応力によるナノ結晶化の程度は、用いるアモルファス素材の成分組成やアモルファス生成条件を選んで非平衡準安定状態にあるアモルファス素材の安定性の程度を制御することにより、調整することができる。

【0042】本発明においてアモルファス素材に加える応力の形としては、平面ひずみを発生させる応力、あるいは平面応力を主成分とする応力、ねじりおよびそれらを複合した応力を用いることが好ましい。平面ひずみをつくる応力を印加することにより、生成する結晶粒子の方位を平面ひずみの面の方位に揃えることができる。応力を与えてナノ結晶を析出させることによって、近接する結晶粒子は、単に一つの結晶軸の方位を揃えるだけでなく、互いの対応する各結晶軸を共に揃えることができる。従って生成するナノ結晶の方位が揃うことによる顕著な効果が得られる。

【0043】本発明において、アモルファス素材中にナノ結晶を生成させるための応力印加時間は特に制限されるものではないが、本発明ではナノ結晶化の機構として長時間を要する原子の拡散は主要な役割を果たしていないので、ナノ結晶は短時間に生成させることができ、このため応力印加時間は例えば分ないし秒のオーダーあるいはそれ以下とすることが可能である点に本発明の一つの特徴がある。

【0044】本発明においては、応力による結晶化の工程を、アモルファス素材の温度を適度に上昇させた条件で行うことができる。アモルファス素材の温度を上昇させた状態で応力を加えて結晶化を行うと、生成する結晶

粒子を大きくすることができるので、こうすることによって、生成する結晶粒子の大きさを制御することができる。

【0045】本発明におけるナノ結晶は、平均径が1nmより大きく1000nm未満であることが好ましい。平均径がこの範囲より小さいと、結晶としての性質を十分に得ることが困難となり、またこの範囲より大きいと、ナノ結晶の特徴である材料の強度を高めることが困難となり、高密度の磁気記録材料を得ることも困難となる。より好ましいナノ結晶の平均径は10nm以上100nm以下である。

【0046】本発明において、アモルファス素材の特定箇所に応力を印加する方法としては、応力印加治具を直接にアモルファス素材の特定の箇所に接触させ、機械的応力を加える方法を用いることができる。またアモルファス素材に超音波を印加し、超音波の干渉によりアモルファス素材の特定の箇所に応力を発生させる方法を用いることもできる。さらにアモルファス素材の一部にレーザー照射して熱膨張を生じさせることによりアモルファス素材の特定の箇所に応力を発生させる方法を用いることもできる。

【0047】また本発明において、アモルファス素材に応力を加えて結晶化を行う工程を、局所的に温度を高めて行うことができる。加熱の手段としては、例えばレーザービームがアモルファス素子の所定の箇所にのみ照射されるように絞込んだレーザーによる照射を用いることができる。

【0048】本発明においては、アモルファス素材の表面に、イオンビーム打ち込み器を用いたイオン打ち込みの工程を用いることによって、その表面に応力を与え、ナノ結晶化する方法を特に好ましく用いることができる。

【0049】このイオン打ち込み法に用いるイオン打ち込み装置は、半導体に不純物ドーブや微細加工を行うための半導体製造プロセス装置として広く用いられてきたことから、その技術が十分に確立されており、(例えばVLSI製造技術 日経BP社 1989年刊、VLSIプロセス装置ハンドブック 工業調査会 1990年刊、超微細加工技術 オーム社 1997年刊など参照)装置としても洗練されたものが利用でき、その新しい応用のための条件がよく整えられている。実際、イオン打ち込み装置の新しい応用として、アモルファス素材にイオン打ち込みを行ってアモルファス素材のナノ結晶化を行うには、イオン種の選択、打ち込むイオンの運動エネルギー、打ち込み量などの各打ち込み条件を選択することが望まれるが、イオン打ち込み装置ではその選択が容易であり、この目的に好都合であることがわかった。また、この方法を用いればイオンビーム絞ることにより、アモルファス素材の所定の箇所だけ打ち込みを行って所定の箇所のみを結晶化することや、所定の表面層だけにイオンが打ち込まれるようにして、所定の表面層だけに応力を加え、表面層だけをナノ結晶化することができる点でも好都合であることがわかつ

た。なお、金属イオンなどの陽イオンは正電荷を有しているので正電荷を運んでくるが、アモルファス素材が金属の場合はその電荷が容易に放電できるので電荷の蓄積は容易に回避できる。またアモルファス素材が絶縁性の高い場合には例えば電子を与えて中和すればよい。

【0050】イオン打込み法によれば、イオン打込み装置のイオンビームを対象とするアモルファス素材の領域にわたって掃引することにより、その領域をナノ結晶化することができる。そしてビームの入射角と掃引の方向を選ぶことによって、結晶化するナノ結晶粒子の方位を制御可能であり、さらにビーム間隔を揃えることにより、その結晶化状態を細かく制御できる。

【0051】アモルファス素材の具体例として、Ni-Pのアモルファス素材についての実験では、液体窒素温度（77 K）でイオン打込みを行った場合には結晶化が見出されなかったが、アモルファス素材の温度を140 K以上にすると数nmないし10 nmの粒子サイズが得られ、アモルファス素材の温度を150℃（423 K）程度まで高めても粒子サイズがあまり変化しないという、興味ある結果を得ている。従ってアモルファス素材の温度は精密な制御を行わず、例えば室温で処理することによっても、安定したサイズのナノ粒子を得ることができる。なお、イオンビームの加速電圧や打込む粒子の量などの制御によって、ナノ粒子のサイズなど結晶化状態の制御が可能である。

【0052】イオン打込み法では、加速できるすべてのイオンを打ち込みの対象とすることができる。イオン打込み法では、アモルファス素材に応力を与えてナノ結晶化を可能にするだけでなく、アモルファス素材の化学組成、打込むイオン種およびその打込み量を選ぶことにより、イオンの打ち込まれた層の化学組成を設定できるという特徴がある。本発明により、このようにして形成される化学組成としては、従来の溶融して合金化するなどの方法では得ることのできなかった組成が可能となり、これによって新たな材料設計が可能となった。また厚さ方向の結晶化の度合やイオン打込みム利用について、所定の分布を持たせることも可能となった。

【0053】この場合に、打込むイオンは単一種とすることもできるが、複数種のイオンを打込むこともできる。その方法としては、例えばイオン打込みを繰り返す方法や複数のイオン源からのイオンビームを照射する方法を用いることができる。この場合に、複数種のイオンの打込み深さを変えることによって、表面から深さ方向に化学組成を異ならせることも可能である。

【0054】このように本発明におけるイオン打ち込みを用いたアモルファス素材の特性制御によれば、ナノ結晶化に加えてその化学組成制御が可能であるため、例えば磁性体の磁気特性である飽和磁化、保磁力、透磁率などを、ナノメートルのオーダーの微小サイズで大きく変化させることが可能となった。しかも掃引を行えば広い

面積の処理が可能である。従ってビットサイズがナノメートルのオーダーの高密度の記録であり、記録容量がTB（テラバイト）に達する大容量の磁気記録媒体の基礎技術を得ることができた。またこのイオン打ち込み技術は、この高密度記録に用いる狭ギャップの磁気ヘッドの加工技術としての利用が可能である。

【0055】また本発明におけるイオン打ち込みを用いたアモルファス素材の特性制御によれば、ナノ結晶化に加えてその化学組成制御が可能であり、処理する個所を任意に絞り込むことができるので、マイクロマシンの部品などを、加工の容易な状態で加工し形成した後、イオン打ち込みによって必要な箇所を強化することが可能となった。

【0056】本発明においては、アモルファス素材に応力を加えて結晶化した後に、必要に応じて適度の熱処理を行ってもよい。熱処理の手段としては、例えば上記レーザ照射を用い、アモルファス素子の所定の箇所にのみ照射を行う方法を用いることができる。

【0057】本発明は、マイクロマシンやマイクロエレクトロメカニカルシステムに好適なナノ結晶化素子を提供する。マイクロマシンやマイクロエレクトロメカニカルシステムのサイズは微小化が進み、素子の大きさとしてミリメートル、ミクロンメートル領域からナノメートル領域へと進んでおり、上述の本発明の素子の製造方法はこうした微小サイズの素子の製造に適するものである。マイクロマシンやマイクロエレクトロのメカニカルシステムの素子の製造においては、フォトリソグラフィー技法や各種エッチング技法を駆使した表面マイクロマシーニングのプロセスと組み合わせ、上述した本発明の製造方法を用いることができる。

【0058】また本発明のナノ結晶化素子の製造方法においては、こうした技法のほかに収束イオンビーム加工を用いることができる。収束イオンビーム加工を用いることにより、従来は困難であった微細加工を精度よく行うことができる。

【0059】本発明は、磁性を有するアモルファスを用いた素子、例えば磁気ヘッドの製造に用いることができる。スパッタなどの方法で形成した磁気ヘッドコアに対し、本発明の方法を用いれば磁気ヘッドの特性を決める主要な部分、例えば磁気ギャップの近傍のみをナノ結晶化して特性を向上させることができる。

【0060】本発明の方法を用いれば、応力を与えることによって所定の箇所のみにナノ結晶化することができるので、これによって磁気特性を空間的に任意のパターンで変化させた磁性体が製造でき、磁性体の新たな用途が見込まれる。特にアモルファス状態では常磁性であって、応力を与えることによりアモルファス相中に強磁性のナノ結晶粒子を析出させることのできる材料（例えばNi-P）を用いれば、磁気特性の空間的変化の顕著な材料を得ることができる。また高密度の磁気記録媒体の製造

が可能である。

【0061】次に本発明の実施例を述べる。

(実施例1) 無電解めっきにより、Al-Mg基板上に厚さ $2\mu\text{m}$ のNi-Pアモルファス合金薄膜を形成した。このNi-Pのアモルファス薄膜を基板からはずし、このアモルファス薄膜から、図1の電子顕微鏡写真に示す長さ $50\mu\text{m}$ 、幅 $10\mu\text{m}$ のカンチレバー(片持ち梁)形状のアモルファス膜サンプルを収束イオンビーム加工機を用いて切り出した。

【0062】このサンプルに対して、室温、大気中にて矢印で示した曲げ荷重の負荷を与えたところ、図2の電子顕微鏡写真に示すように塑性変形した。この変形後のサンプルから、図3に示す位置と方位にて、電子線回折および透過電子顕微鏡察のための試料片の採取を、収束イオンビーム加工機を用いて行った。

【0063】このサンプルの電子線回折パターンを図4(a)に示す。図4(a)の電子線回折パターンには、アモルファス構造を示すハローリングに加えて、結晶相からの反射がスポット状に得られていることがわかる。

【0064】次に図4(a)の電子線回折パターンから結像させた暗視野像の電子顕微鏡写真を図4(b)に示す。図4(b)から、結晶相がサイズ 50nm 程度のナノ結晶から形成されていることがわかる。比較のためにアモルファス薄膜サンプルに曲げ荷重負荷を与える前の電子線回折パターンと電子顕微鏡写真をそれぞれ図5の(a)および(b)に示す。図5(a)の電子線回折パターンはアモルファス構造を示すハローリングのみであり、また図5(b)の電子顕微鏡写真には結晶相は見られない。

【0065】図4(a)の電子線回折パターンから、結晶相の結晶構造を同定した結果、結晶構造は面心立方格子(FCC)であり、観察面がFCCの(111)面と平行であった。そして結晶相からの反射がスポット状であり、電子ビームの径は結晶のサイズである 50nm よりも十分に大きいことから、近接する結晶は一つの主軸だけでなく複数の主軸をそれぞれ揃えていることがわかる。

【0066】このようにして、アモルファスに応力負荷を与えて微細な結晶の生成、即ちナノ結晶化を行うことができ、しかも応力の大きさや方位を制御することにより、析出する結晶の方位を制御することができることがわかる。

【0067】このナノ結晶化によって機械的に強化されたカンチレバー形状のNi-Pは、マイクロマシンやマイクロエレクトロメカニカルシステムに用いられる可動素子として用いることができる。

【0068】実施例1において、無電解めっきによって形成したアモルファス膜は常磁性体であり、これに応力負荷を与えて生成されたFCC構造のナノ結晶は強磁性を有する金属ニッケルであった。実施例1によれば、常磁性のアモルファス素材に応力を与えることにより、常磁性体の中に強磁性を有する微小粒子を生成することが

き、しかもその方位を描えることができる。従ってこの方法を用いれば、高密度の磁気記録媒体の製造が可能である。

【0069】(実施例2) 図6は本発明の実施例におけるアモルファスアルミ合金の一部をナノ結晶化して構成した微小光スイッチの素子の要部であるミラー素子の製造工程を模式的に示す図である。

【0070】この図6の(a)に示すように、シリコンウエーハ61の上に酸化シリコン膜62をプラズマCVDによって形成し、次いで酸化シリコン膜にレジストを塗布し、露光、現像、エッチングの方法により、図6(b)に示すように酸化シリコン膜の一部をパターン状に除去した。

【0071】次にこの一部がパターン状に除去された酸化シリコン膜上にアモルファスアルミ合金(Cu含有のAl合金)の膜をスパッタによって形成した。次いでこのアモルファスアルミ合金膜にレジストを塗布し、露光、現像、エッチングする方法により、アモルファスアルミ合金膜の一部を除去して図6(c)に示したような梁の長さ $20\mu\text{m}$ 、幅 $4\mu\text{m}$ 、厚さ 2.5 のカンチレバー形状のアモルファスアルミ合金のパターン63aを形成した。さらにエッチングを行って図6(d)に示すように酸化シリコン層を除去することによって強化処理前のミラー素子63bを得た。続いてこの強化前のミラー素子63bの屈曲部631bに曲げ荷重の応力を加えることによって、この部分にナノ結晶化部64を形成し、図6(e)に示すように機械的に強化されたミラー素子63を得た。図6(e)において、ミラー素子63はアモルファス状態で平坦面のミラー部632と、基板に接続されナノ結晶化されて強化された屈曲部631とを有している。

【0072】このミラー素子63には導電性を付与し、そのミラー部632の近傍を電極とすることができる。そしてもう一つの電極をこのミラー素子のミラー部に対向させて配置すれば、電極間の吸引力や反発力を利用してミラー素子を駆動することができる。またミラー素子の電気的な駆動と共に適当なストッパを設ければ、ミラー素子は例えば二つの停止位置の間をスイッチさせることができる。このスイッチを光路の分岐に配置すれば、この分岐において光の進路を切り換える光スイッチとして動作させることができる。

【0073】このミラー素子63をこうした光スイッチに用いた場合には、屈曲部631の変形により動作させることができ、屈曲部631はナノ結晶化によって機械的に強化されているので安定且つ耐久性が良好である。またミラー部632はアモルファス状態の良好な表面性を保っているため光の反射率はきわめて良好である。

【0074】(実施例3) 試料として、Al-Ni基板上に無電解メッキ法により作製した厚さ $12\mu\text{m}$ のNiが $11.5\text{wt}\%$ のNi-Pアモルファス合金薄膜を形成した。図7(a)にアモルファス薄膜の透過型電子顕微鏡写真を示す。このNi-P合金薄膜の電子線回折像を示す図7(b)にはアモル

ファス構造を示すハローパターンのみが観察され、高分解能像にも結晶相は観察されなかつた。

【0075】次にこのNi-Pアモルファス合金薄膜に対し、図8(a)に模式的に示したイオンビーム打込み機から35kVで加速されたGaイオンの集束イオンビーム装置によって、試験片厚さが約100 nmとなるまで加工を行った。なお図8(b)にはイオンビームの集束を行わないイオンビーム打込み機を併せて示した。

【0076】図8(a)において、イオン源81aから放出されたイオンは電源82aの発生する電圧によって加速され、83aの質量分析器によつてイオン種が選択され、84aの加速管で電源85aの電圧で加速され、86aの集束レンズで集束され、87aの中性ビームトラップおよびゲートを経て88a1のYスキャナ、89のビームトラップ、88a2のXスキャナを経て試料80aにイオンが打ち込まれる。図8

(b)はビーム集束の機能を省略したほかは同様の装置であつて、イオン源81bから放出されたイオンは電源82bの発生する電圧によって加速され、83bの質量分析器によつてイオン種が選択され、84bの加速管で電源85bの電圧で加速され、88a1のYスキャナ、88a2のXスキャナを経て試料80aにイオンが打ち込まれる。

【0077】図9は、このNi-Pアモルファス試料の集束イオンビームによる加工と加工された試料の電子線による観察の形態を模式的に示したものである。図10はこの集束イオンビーム加工材の暗視野像(a)および制限視野電子線回折像(b)を示す。電子線回折像図10(b)には、ハローパターンに加えて、結晶像からの回折斑点が認められる。しかもこの結晶相からの反射が多結晶を示すデバイ・リングになっておらず、この視野内にある結晶が互いに同じ方位を有していることを示し、結晶相の粒子は互いの結晶方位を揃えることができることを示している。

【0078】また、この回折パターンから結像させた暗視野像を解析した結果、結晶粒径が約5 nmのナノ結晶相が試料中に高密度に析出していることが明らかとなった。また電子線回折パターンの解析の結果、結晶相はFCC構造を有しており、観察面がFCCの(111)面と平行となる結晶方位関係の存在が確認された。従つて集束イオンビーム加工時のビーム入射方向と得られたナノ結晶相の方位には、特定の方位関係が存在していることがわかつた。このことから、集束イオンビーム加工を用いることにより、方位の揃ったナノ結晶を析出でき、しかもその方位を制御することが可能であることがわかつた。

【0079】(実施例4)次に上記Gaイオンの集束イオンビームの照射方向をNi-Pアモルファス膜面に対する角度を微小角とし、この集束イオンビームでNi-P膜面を一定間隔で直線的に掃引することによって、Ni-P膜面へのGaイオン打込みを行った。この結果、図11の透過型電子顕微鏡写真に示すように、Ni-P膜面をFCC構造の(111)面とし、集束イオンビームの掃引方向を[110]方向とす

るナノ結晶を析出させることができた。図11において白い部分が析出した結晶であり、矢印の方向が掃引方向であるとともに、確認されたナノ結晶の[110]方位である。また、この試料の磁気特性測定の結果、このナノ結晶化によって試料に磁性が生じたことが確認された。

【0080】(実施例5)上記Gaイオンの集束イオンビームの照射方向をNi-Pアモルファス膜面に対し45°の角度とし、この集束イオンビームでNi-P膜面を一定間隔で直線的に掃引することによって、Ni-P膜面へのGaイオン打込みを行った。この結果、図13の透過型電子顕微鏡写真に示すように、Ni-P膜面をFCC構造の(211)面とし、集束イオンビームの掃引方向を[110]方向とするナノ結晶を析出させることができた。図11において白い部分が析出した結晶であり、矢印の方向が掃引方向であるとともに、確認されたナノ結晶の[110]方位である。また、この試料の磁気特性測定の結果、このナノ結晶化によって試料に磁性が生じたことが確認された。

【0081】このようにイオンビームとアモルファス面との間の角度を選ぶことにより、析出するナノ結晶はさまざまな結晶方位に制御可能であることがわかつた。

【0082】(実施例6)Ni-Pアモルファス合金薄膜に対し、図8(b)に模式的に示したイオンビーム打込み機により、イオン打込みを行った。このイオンビーム打込み機は加速電圧は図8(a)のものと同様であるが、イオンビームの集束を行わないものである。このイオン打込み機によつて、図14の透過型電子顕微鏡写真に示すように、Ni-P膜面に結晶の析出が得られた。図14において白い部分が析出した結晶である。図14の左上に示された小さな図は、この試料の電子線回折の結果を示すもので、図15はこれを拡大して示したものである。この電子線回折の結果から、これらのナノ結晶は、FCC構造で結晶方位が互いにランダムとみなすことができることがわかつた。また、この試料の磁気特性測定の結果、このナノ結晶化によって試料に磁性が生じたことが確認された。

【0083】なお、上記実施例ではアモルファス素材に打ち込むイオンとして便宜上Gaイオンを用いた例を示したが、本発明においては加速可能でアモルファス素材に打ち込むことにより本発明の作用効果の得られるすべてのイオンが本発明の範囲に属することは勿論である。

【0084】

【発明の効果】本発明によれば、熱処理によらずにアモルファス材料のナノ結晶化を行うことができるので、例えば加熱が好ましくないアモルファス材料に対してナノ結晶化処理を行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 Ni-Pアモルファス膜のサンプルを示す図である。

【図2】 応力負荷を与えて塑性変形させたNi-P膜のサンプルを示す図である。

【図3】 応力負荷を与えて塑性変形させたNi-P膜から、電子線回折および透過電子顕微鏡観察のための試料片の採取する位置と方位を示す図である。

【図4】 (a)は採取した試料片の電子線回折パターンを示す図であり、(b)は電子線回折パターンから結像させた暗視野像の電子顕微鏡写真である。

【図5】 (a)はNi-Pアモルファス薄膜サンプルの曲げ荷重負荷を与える前の電子線回折パターンを示す図であり、(b)はその電子顕微鏡写真である。

【図6】 アモルファスアルミ合金の一部をナノ結晶化して構成した微小光スイッチの素子の要部であるミラー素子の製造工程を模式的に示す図である。

【図7】 (A)はNi-Pアモルファス薄膜の透過型電子顕微鏡写真、(B)はその電子線回折像を示す図である。

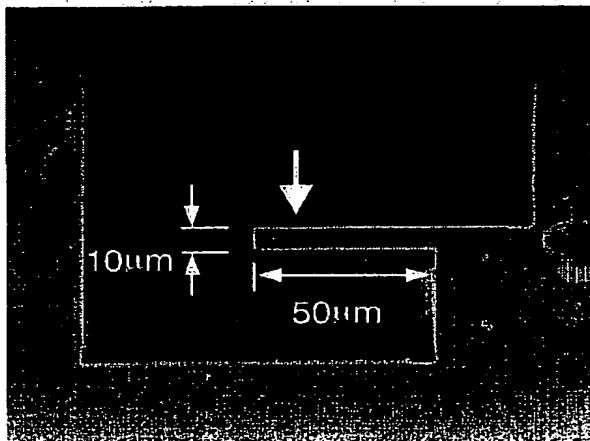
【図8】 イオンビーム打込みを模式的に示した図である。

【図9】 Ni-Pアモルファス試料の集束イオンビームによる加工と加工された試料の電子線による観察の形態を模式的に示した図である。

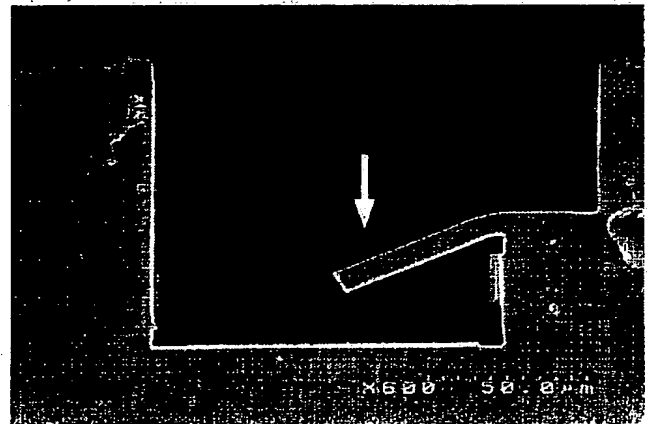
【図10】 集束イオンビーム加工されたNi-Pアモルファス試料の暗視野像(A)および制限視野電子線回折像(B)を示す。

【図11】 GaイオンのアモルファスNi-P膜面に対する打込み角度を微小角とし、Ni-P膜面を矢印の方向に一定

【図1】



【図2】



間隔で直線的に掃引してGaイオン打込みを行った試料の透過型電子顕微鏡写真である。

【図12】 GaイオンのNi-Pアモルファス膜面に対する打込み角度を微小角とし、Ni-P膜面を矢印の方向に一定間隔で直線的に掃引してGaイオン打込みを行った試料の電子線回折パターンである。

【図13】 GaイオンのNi-Pアモルファス膜面に対する打込み角度を45°とし、Ni-P膜面を矢印の方向に一定間隔で直線的に掃引してGaイオン打込みを行った試料の透過型電子顕微鏡写真である。

【図14】 ナノ結晶粒子の方位がランダムに析出したNi-P試料の電子顕微鏡写真である。

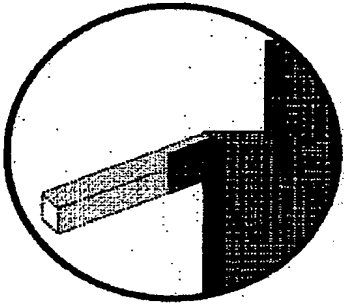
【図15】 ナノ結晶粒子の方位がランダムに析出したNi-P試料の電子線回折パターンである。

【符号の説明】

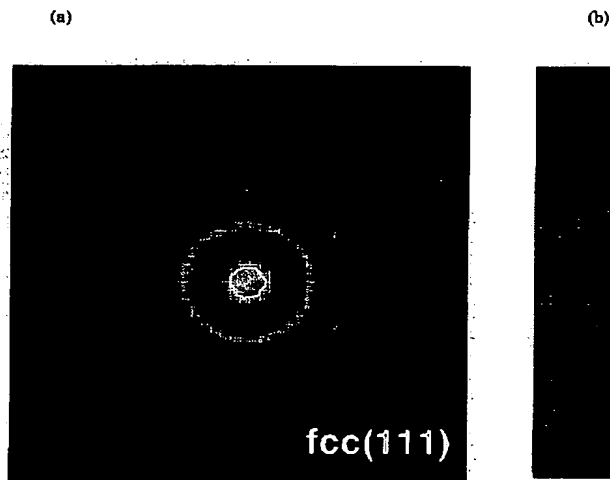
61…シリコンウエーハ、62…酸化シリコン膜、63…ミラー素子、63a…アモルファスアルミ合金のパターン、63b…強化処理前のミラー素子、631、631a…屈曲部、632…ミラー部、64…ナノ結晶化部

80a, 80b…試料、81a, 81b…イオン源、82a, 82b…電源、83a, 83b…質量分析器、84a, 84b…加速管、85a, 85b…電源、86a…集束レンズ、87a…中性ビームトラップおよびゲート、88a1, 88b1…Yスキャナ、89a…ビームトラップ、88a2, 88b2…Xスキャナ。

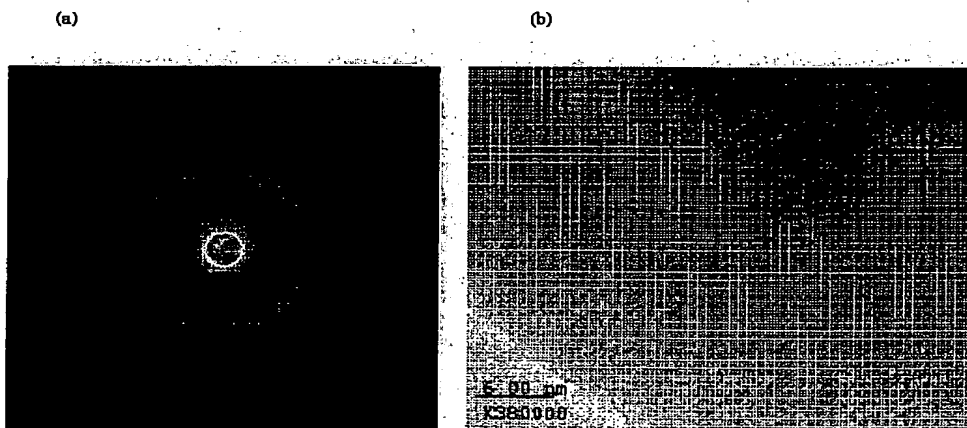
【図3】



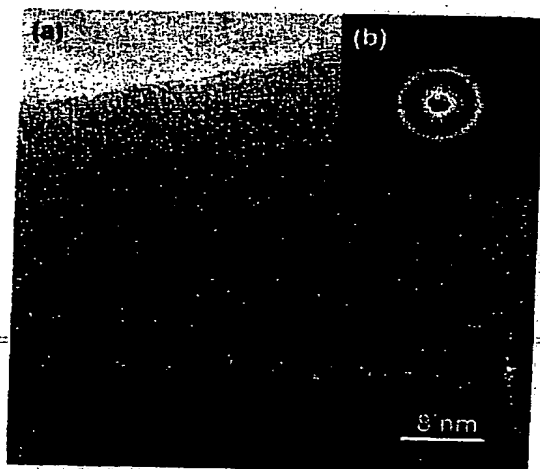
【図4】



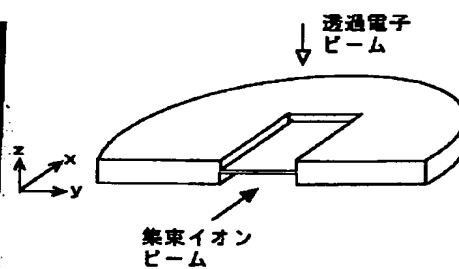
【図5】



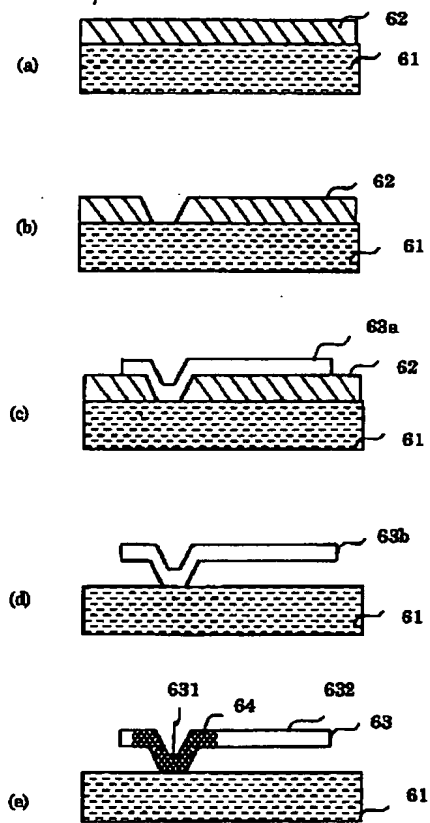
【図7】



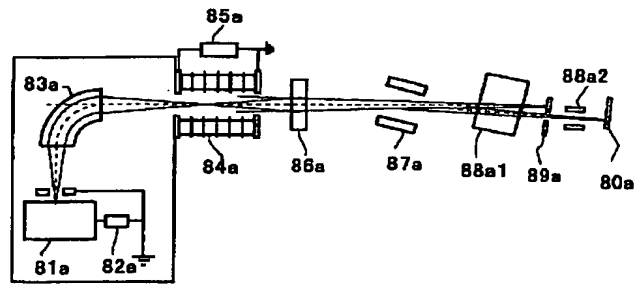
【図9】



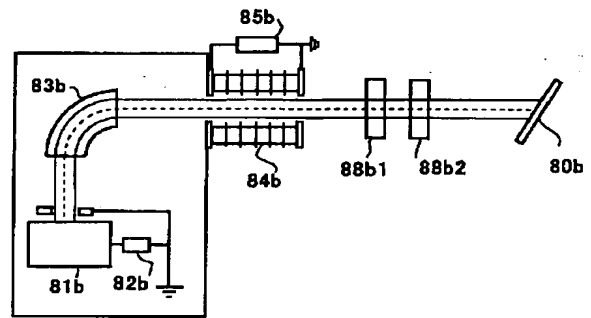
【図6】



【図8】

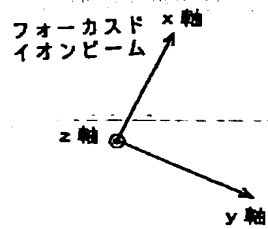
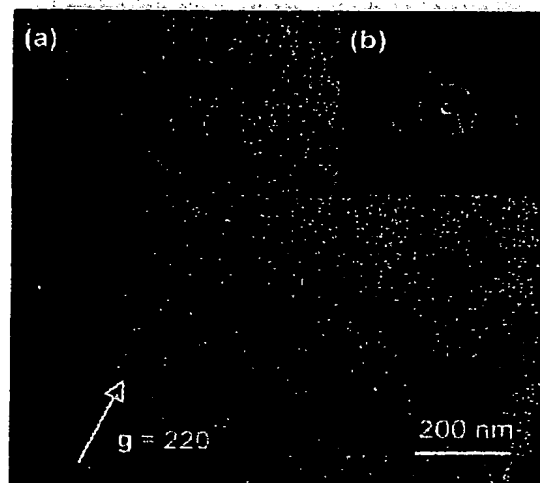


(A)



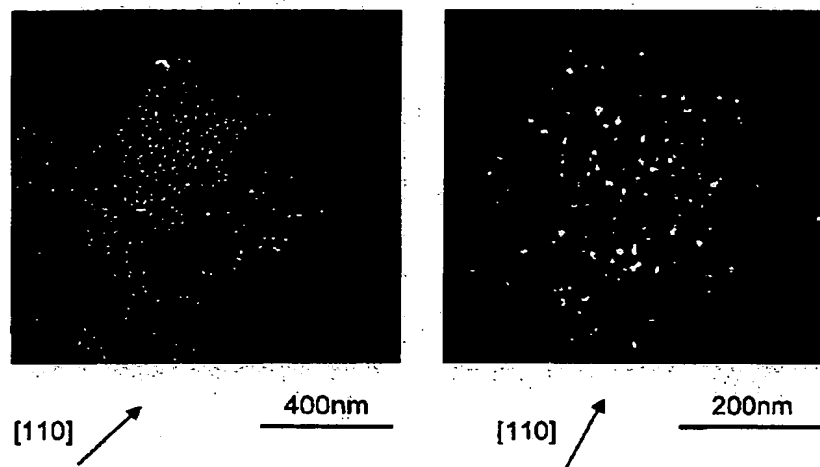
(B)

【図10】

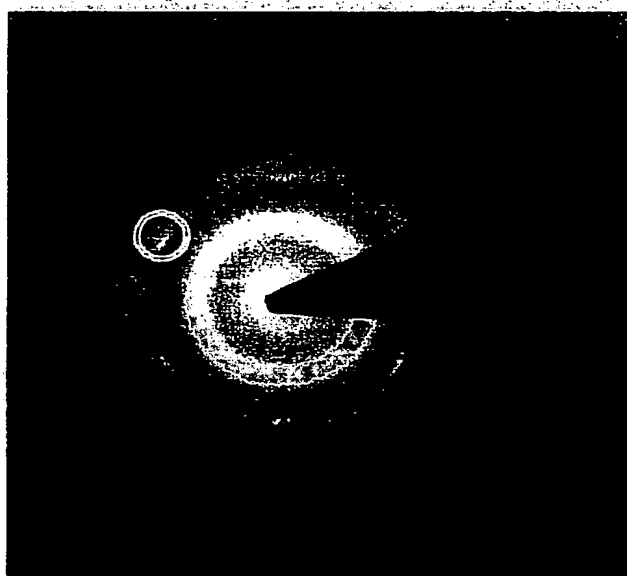


【図11】

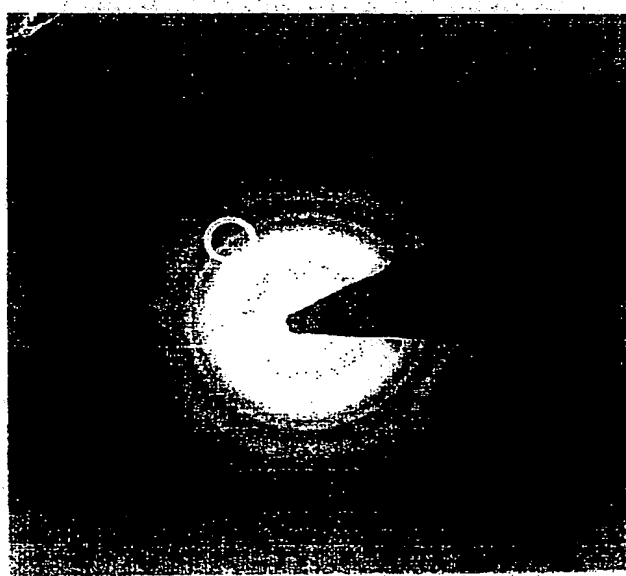
結晶方位：(111)



【図12】

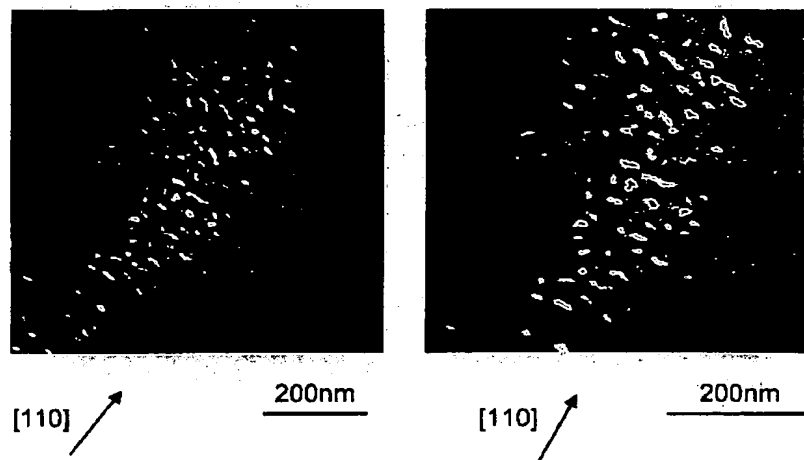


【図15】



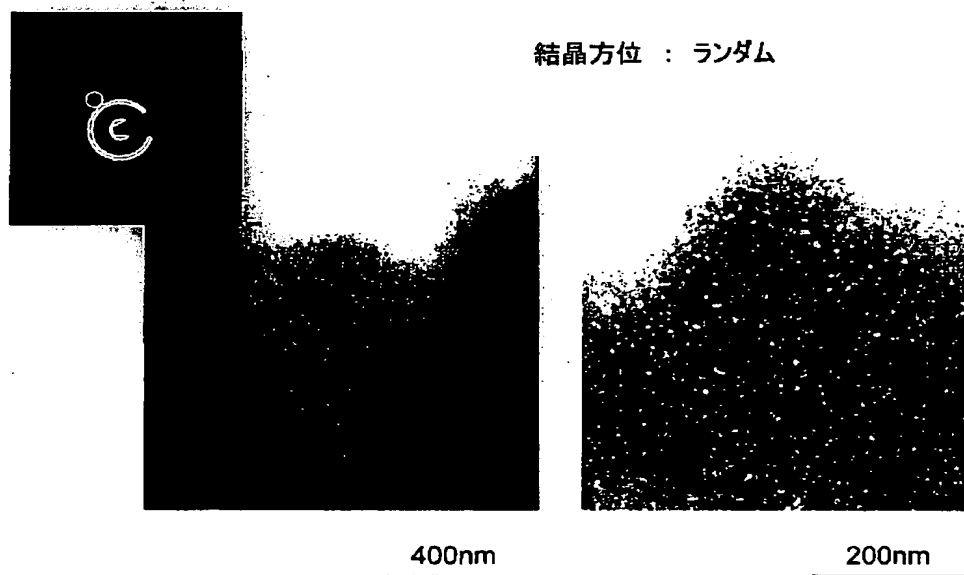
【図13】

結晶方位 : (112)



【図14】

結晶方位 : ランダム



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

B 8 2 B 3/00

B 8 2 B 3/00

5 E 0 4 0

C 2 2 C 45/04

C 2 2 C 45/04

C

C 2 2 F 3/00

C 2 2 F 3/00

E

G 0 2 B 26/08

G 0 2 B 26/08

G 1 1 B 5/64

G 1 1 B 5/64

5/84
H 0 1 F 1/047
// G 1 1 B 5/127
5/187

5/84 Z
5/127 Y
5/187 F
H 0 1 F 1/06 J

F ターム(参考) 2H041 AA14 AA16 AB14 AC06 AZ02
AZ08
5D006 BB01 BB07 EA03
5D093 FA12 HA14 HA17 HA18 HA19
JA01 JC06 JC12
5D111 BB48 FF04 FF14 FF39 FF42
FF49 JJ04 JJ05 JJ08
5D112 AA05 BB01 BB07 EE01 GA23
5E040 BD03 CA06 HB16